



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 648 756 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94113935.4**

51 Int. Cl.⁸: **C07D 251/70, C08K 5/34**

22 Anmeldetag: **06.09.94**

30 Priorität: **15.09.93 DE 4331233**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.95 Patentblatt 95/16

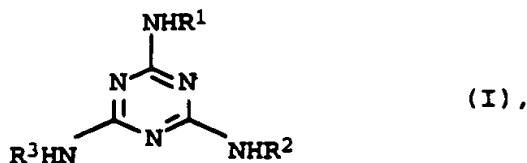
94 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Guenther, Erhard Dr.**
Kanalstr. 52
D-67063 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Reuther, Wolfgang**
Am Pferchelhang 16
D-69118 Heidelberg (DE)
Erfinder: **Scherr, Günter**
An der Mittagsweide 17
D-67065 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Dimmler, Manfred Dr.**
Nordring 53
D-67125 Dannstadt-Schauersheim (DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Hydroxyoxaalkylmelaminen.

57 Verfahren zur Herstellung von Hydroxyoxaalkylmelaminen der allgemeinen Formel I



worin R¹ einen Rest der allgemeinen Formel II bedeutet



in der die Reste R' gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen und n die Bedeutungen 2 oder 3 besitzt und die Reste R² und R³ für einen der Reste R¹ oder Wasserstoff stehen, durch Umsetzung von Melamin mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III,



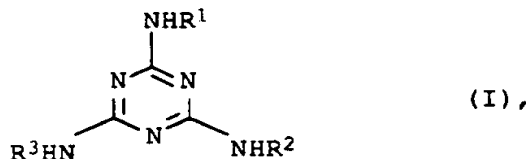
worin R' und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, bei einer Temperatur von 120 bis 250°C in Gegenwart eines sauren Katalysators, wobei der saure Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 0,15 mol, bezogen auf 1 mol Melamin, eingesetzt wird.

EP 0 648 756 A1

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Hydroxyoxaalkylmelaminen.

Hydroxyoxaalkylmelamine sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Urethanen und eignen sich außerdem hervorragend zur Modifizierung von Aminoplastharzen (vgl. EP-A-408 947).

Aus der EP-A-225 433 ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyoxaalkylmelaminen der allgemeinen Formel I



worin R^1 einen Rest der allgemeinen Formel II bedeutet



in der die Reste R' gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen und n die Bedeutungen 2 oder 3 besitzt und die Reste R^2 und R^3 für einen der Reste R^1 oder Wasserstoff stehen, durch Umsetzung von Melamin mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III,



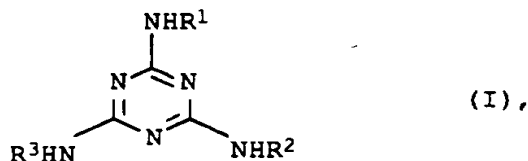
worin R' und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, bei einer Temperatur von 120 bis 250 °C in Gegenwart eines sauren Katalysators bekannt.

Der saure Katalysator wird hierbei in einer Menge von 0,05 bis 3 mol, vorzugsweise 0,1 bis 1 mol, bezogen auf 1 mol Melamin eingesetzt. Mit zunehmender Katalysatormenge ist ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten.

Als saure Katalysatoren kommen gemäß der EP-A-225 433 alle starken und mittelstarken Protonsäuren in Betracht, z.B. Flußsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Thiocyanensäure, p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure sowie Lewis-Säuren, wie Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Zinn(IV)chlorid, Antimon(V)fluorid oder Eisen(III)bromid.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, dieses bekannte Verfahren in Hinblick auf eine Verringerung der insgesamt zur Produktion erforderlichen Zeit weiter zu verbessern. Hierbei sollte sich gleichzeitig eine verbesserte Produktqualität ergeben.

Diese Aufgabe wurde überraschend gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyoxaalkylmelaminen der allgemeinen Formel I



worin R^1 einen Rest der allgemeinen Formel II bedeutet



in der die Reste R' gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen und n die Bedeutungen 2 oder 3 besitzt und die Reste R^2 und R^3 für einen der Reste R^1 oder Wasserstoff stehen, durch Umsetzung von Melamin mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III,



worin R' und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, bei einer Temperatur von 120 bis 250 °C in Gegenwart eines sauren Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der saure Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 0,15, vorzugsweise 0,02 bis 0,12 und besonders bevorzugt 0,03 bis 0,1 mol, bezogen auf 1 mol Melamin, eingesetzt wird.

5 Als saure Katalysatoren können die vorgenannten Katalysatoren eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch Ammoniumchlorid und/oder Hypophosphorige Säure (H_3PO_2) eingesetzt.

Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Hydroxyoxaalkylmelamine der allgemeinen Formel I hergestellt, bei denen R' für Wasserstoff steht und n die Bedeutung 2 besitzt.

10 Dies sind die Verbindungen N-Mono-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin, N,N'-Bis-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin, N,N',N''-Tris-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin, sowie deren Mischungen.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Oxaalkanolamine der allgemeinen Formel III sind entweder bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen, vgl. M.S. Malinskii, A.N. Korchagina, A.G. Yudasina, D.G. Yurko Vorpr. Khim. Khim. Teknol. 1974, 34, 6-11 (Russ.) und JP-A-79-3005.

15 Das Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man ein Gemisch aus Melamin, Oxaalkanolamin (beispielsweise 2,2'-Aminoethoxyethanol), saurem Katalysator und gegebenenfalls einem Lösungsmittel vorlegt und unter Rühren auf eine Temperatur von 120 bis 250 °C, insbesondere von 150 bis 230 °C erhitzt.

Man arbeitet im allgemeinen bei atmosphärischen Druck. Für den oberen Temperaturbereich (230 bis 250 °C) muß jedoch in der Regel ein Druck von 1 bis 15 bar eingehalten werden.

20 Weiterhin empfiehlt es sich, die Umsetzung in Gegenwart eines Schutzgases durchzuführen. Das Schutzgas wird dabei im allgemeinen über die Oberfläche der Reaktionsmischung geleitet. Geeignete Schutzgase sind z.B. Edelgase und insbesondere Stickstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, in einem organischen Lösungsmittel zu arbeiten. Hierfür sind insbesondere Polyole, z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol geeignet.

25 Die verwendete Menge an Oxaalkanolamin (z.B. 2,2'-Aminoethoxyethanol) kann beliebig gewählt werden. Vorzugsweise wird jedoch mit einem Aminüberschuß gearbeitet. Es werden gewöhnlich 3 bis 10 mol Amin pro Mol Melamin eingesetzt.

Der Reaktionsverlauf kann mit analytischen Methoden, beispielsweise mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) verfolgt werden. Man kann die Reaktion bei jedem beliebigen Umsatzgrad 30 abbrechen, wobei man beispielsweise Gemische aus N,N',N''-Tris-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin, N,N'-Bis-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin und gegebenenfalls auch N-Mono-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin erhält, die eine definierte, reproduzierbare Zusammensetzung aufweisen.

Bei vollständigem Umsatz erhält man hierbei reines N,N',N''-Tris-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin.

35 Zur Isolierung der Wertprodukte neutralisiert man zweckmäßig die jeweilige Katalysatorsäure, indem man eine Base, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat zur Reaktionsmischung gibt.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht nun zusätzlich darin, daß auf die Abtrennung der hierbei anfallenden Salze durch Filtration verzichtet werden kann.

40 Für die großtechnische Produktion bedeutet die Filtration einen erheblichen Verfahrensaufwand, da beispielsweise die bei der Neutralisation anfallenden Salze in Aminoethoxyethanol als Solvens sehr feinkristallin anfallen und lange Filtrationszeiten und damit Produktionszeiten bedingen.

Wenn der saure Katalysator als Ammoniumverbindung eingesetzt wird, muß darüber hinaus die Filtration wegen der durch gelösten Ammoniak bedingten Geruchsbelästigung in einem gekapselten Filteraggregat erfolgen, oder das Ammoniak durch Anlegen von Vakuum vor der Filtration entfernt werden, 45 was ebenfalls längere Produktionszeiten zur Folge hat.

Um eine ausreichend niedrige Viskosität der Filtrationslösung zu erzielen, muß das Oxaalkanolamin außerdem in großem Überschuß zu Melamin eingesetzt werden. Dies bedingt eine relativ niedrige Kapazität pro Kesselvolumen.

50 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann daher bei einem deutlich vergrößerten Anteil an Melamin verglichen mit Oxaalkanolamin (beispielsweise 3 bis 5 mol Oxaalkanolamin auf 1 mol Melamin) gearbeitet werden. Dies führt zu einer signifikanten Steigerung der Kapazität bei gleichem Kesselvolumen.

Nach der Neutralisation kann das überschüssige Oxaalkanolamin beispielsweise bei vermindertem Druck (ca. 10 mbar) bei einer Temperatur von ca. 190 °C abdestilliert werden, wobei der annähernd farblose Rückstand zu einem Harz erstarrt.

55 Hierbei wurde überraschend gefunden, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hydroxyoxaalkylmelamine deutlich heller sind (Farbzahl 10 bis 30) als bei Herstellung nach herkömmlichen Verfahren (Farbzahl 80 bis 150). Dies gilt umso mehr, wenn Hypophosphorige Säure alleine oder in Kombination mit anderen Säuren verwendet wird (Farbzahl 0 bis 1).

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt darüber hinaus eine leichtere Einstellung einer bestimmten Produktzusammensetzung. Wegen des Wegfalls der Filtration verringert sich insbesondere die insgesamt zur Produktion erforderliche Zeit um ca. 25 %.

Die Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

Zu einer Mischung von 135 g (1,07 mol) Melamin und 450 g (4,29 mol) 2,2'-Aminoethoxyethanol ("Aminodiglykol") wurden unter Rühren 5,3 g (0,1 mol) Ammoniumchlorid gegeben. Dann wurde unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstromes bis zur gewünschten Zusammensetzung (Mono:Bis:Tris-5-hydroxy-3-oxapentyl-melamin = 10:50:40 mol-%, HPLC-Kontrolle) bei 195 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 90 °C wurde mit 7,95 g Natronlauge (5 %ig) neutralisiert. Durch Abdestillieren des überschüssigen Amins im Vakuum wurden 352 g eines hellgelben Harzes erhalten (Farbzahl: 15; pH 10,7).

Beispiel 2

Zu einer Mischung von 630 g (5,00 mol) Melamin und 1575 g (15 mol) 2,2'-Aminoethoxyethanol wurden unter Rühren 5,0 g (30 mmol) Hypophosphorige Säure (50 % in Wasser) sowie 9,25 g (173 mmol) Ammoniumchlorid gegeben. Dann wurde unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstromes bis zur gewünschten Zusammensetzung (Mono:Bis:Tris-5-hydroxy-3-oxapentyl-melamin = 10:50:40 mol-%, HPLC-Kontrolle) bei 195 °C gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Amin im Vakuum abdestilliert. Nach Abkühlen auf 90 °C wurde mit 16 g Natronlauge (50 %ig) neutralisiert. Es wurden 2405 g eines farblosen Harzes erhalten (Farbzahl: 0 bis 1; pH = 10,8).

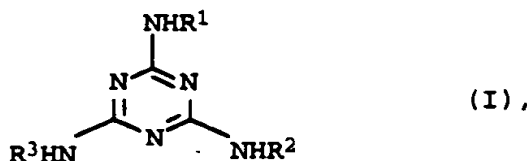
Beispiel 3

Zu einer Mischung von 630 g (5,00 mol) Melamin und 1575 g (15 mol) 2,2'-Aminoethoxyethanol wurden unter Rühren 5,0 g (30 mmol) Hypophosphorige Säure (50 % in Wasser) sowie 20 g (173 mmol) Phosphorsäure (85 % in Wasser) gegeben.

Dann wurde unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstromes bis zur gewünschten Zusammensetzung (Mono:Bis:Tris-5-hydroxy-3-oxapentyl-melamin = 10:50:40 mol-%, HPLC-Kontrolle) bei 195 °C gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Amin im Vakuum abdestilliert und nach Abkühlen auf 90 °C mit 50 g Natronlauge (50 %ig) neutralisiert. Es wurden 2410 g eines farblosen Harzes erhalten (Farbzahl: 0 bis 1; pH = 11,0).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyoxaalkylmelaminen der allgemeinen Formel I



worin R¹ einen Rest der allgemeinen Formel II bedeutet



in der die Reste R' gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen und n die Bedeutungen 2 oder 3 besitzt und die Reste R² und R³ für einen der Reste R¹ oder Wasserstoff stehen, durch Umsetzung von Melamin mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III,



worin R' und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, bei einer Temperatur von 120 bis 250 °C in Gegenwart eines sauren Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der saure Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 0,15 mol, bezogen auf 1 mol Melamin, eingesetzt wird.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als saurer Katalysator Ammoniumchlorid, alleine oder in Kombination mit anderen Katalysatoren, eingesetzt wird.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als saurer Katalysator Hypophosphorige Saure (H_3PO_2), alleine oder in Kombination mit anderen Katalysatoren, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R' für Wasserstoff steht und n die Bedeutung 2 besitzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 3935

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 225 433 (BASF AG) 16. Juni 1987 ---	1-4	C07D251/70 C08K5/34
Y	EP-A-0 179 408 (BASF AG) 30. April 1986 ---	1-4	
Y	EP-A-0 166 297 (BASF AG) 2. Januar 1986 ---	1-4	
Y	EP-A-0 178 611 (BASF AG) 23. April 1986 ---	1-4	
Y	EP-A-0 051 753 (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 19. Mai 1982 ---	1-4	
Y	EP-A-0 408 947 (BASF AG) 23. Januar 1991 -----	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07D C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
MÜNCHEN	30. Dezember 1994		Stellmach, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	